

PCT-9275 4/5

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-216320

(43)公開日 平成7年(1995)8月15日

(51) Int.Cl.⁶
C09J 7/02

識別記号 JKK
JKF
JKM

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願平6-9676

(22)出願日 平成6年(1994)1月31日

(71)出願人 000122298

新王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 鈴木 賢治

兵庫県尼崎市常光寺4丁目3番1号 新王子製紙株式会社神崎工場内

(54)【発明の名称】再剥離性粘着シート

(57)【要約】

【目的】粘着性微球体を使用した再剥離性粘着シートで、粘着層中の粘着性微球体が巻き取りの形態にして取り扱われる時に、巻き取りの締め圧の影響に対する保護機能を十分に發揮し、巻き取りを保管して経時した後も各種被着体に貼着と剥離を繰返して行える性能に優れた再剥離性粘着シートを提供する。

【構成】表面基材、粘着性微球体と接着剤からなる粘着剤層、剥離シートを積層してなる再剥離性粘着シートで、粘着剤層がさらに、粘着性微球体の平均粒子径に対して10~80%の平均粒子径である非粘着性微細粒子を、粘着性微球体100重量部に対して1~50重量部の配合比率で含有する再剥離性粘着シートである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面基材、粘着性微球体と接着剤からなる粘着剤層、剥離シートを積層してなる再剥離性粘着シートにおいて、粘着剤層がさらに、粘着性微球体の平均粒子径に対して10～80%の平均粒子径である非粘着性微細粒子を、固形分重量比で粘着性微球体100重量部に対して非粘着性微細粒子1～50重量部の配合比率で含有することを特徴とする再剥離性粘着シート。

【請求項2】非粘着性微細粒子が、粘着性微球体の平均粒子径に対して30～50%の平均粒子径である請求項1記載の再剥離性粘着シート。

【請求項3】粘着剤層が、固形分重量比で粘着性微球体100重量部に対して非粘着性微細粒子10～30重量部の配合比率である請求項1または2記載の再剥離性粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粘着性微球体を使用し、被着体に対する貼着と剥離を繰返し使用することができるよう構成した、再剥離性粘着シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】粘着シートは、商業用、事務用、家庭用等、広範囲の用途にラベル、シール、ステッカー、ワッペン等に加工されて使用されている。このような粘着シートの一般的な構成は、表面基材と剥離シートとの間に粘着剤をサンドイッチにした状態のものである。

【0003】このような粘着シートは、使用される粘着剤の機能から分類すると、永久接着型と再剥離型とに大別される。永久接着型の粘着シートに使用される粘着剤は、ゴム系からアクリル系へ、更に溶剤型から水性エマルジョン型への転換が進み、特にラベル用永久接着型粘着シートは殆どエマルジョン型アクリル系粘着剤で占められるようになった。

【0004】一方、再剥離性粘着剤についてもエマルジョン型アクリル系粘着剤の提案がいくつかなされているが、これらのものは一般にエポキシ系の硬化剤で架橋させるタイプのものであり、金属、プラスチック等の表面強度の強い被着体に対しては優れた再剥離性を発揮するが、紙、段ボール等の表面強度の弱い被着体に対しては、永久接着型粘着剤と同様に再剥離性に乏しく、未だ充分に再剥離適性を有する品質のものが出来ないのが現状である。

【0005】現状で要望されている再剥離性粘着シートは、一旦貼着された被着体からある期間が経過した後、必要に応じて被着体を傷つけることなく、きれいに剥離できるものでなければならない。

【0006】最近、表面基材に粘着性微球体を直接塗布したタイプの粘着シートが、被着体に対して貼着と剥離を繰り返して行える再剥離性粘着シートとして注目され

ている。しかし、粘着性微球体をそのまま用いた現存する再剥離性粘着シートは、その製造上の工程において巻き取りの形態で仕上げられるため、巻き取りの締め圧の影響で粘着性微球体がつぶれた状態となっていて、本来の性能が充分に発揮されないまま貼着使用されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、粘着性微球体を使用した再剥離性粘着シートで、粘着層中の粘着性微球体が巻き取りの形態にして取り扱われる時に、巻き取りの締め圧の影響に対する保護機能を充分に発揮し、巻き取りを保管して経時した後も各種被着体に貼着と剥離を繰返して行える、優れた再剥離性粘着シートを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、表面基材、粘着性微球体と接着剤からなる粘着剤層、剥離シートを積層してなる再剥離性粘着シートにおいて、粘着剤層がさらに、粘着性微球体の平均粒子径に対して10～80%の平均粒子径である非粘着性微細粒子を、固形分重量比で粘着性微球体100重量部に対して非粘着性微細粒子1～50重量部の配合比率で含有することを特徴とする再剥離性粘着シートである。

【0009】

【作用】本発明の非粘着性微細粒子としては、例えば、デンプン粒、セルロース粒、合成樹脂粒子等の有機質粒子、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ等の無機質粒子が挙げられ、表面処理を施したものも使用できる。また、形状については、球形、針状、中空、多孔質など特に制限はされない。また非粘着性微細粒子が熱膨張性のマイクロカプセルであってもよい。なお本発明の効果を発揮させるためには、非粘着性微細粒子を粒状態で添加することは言うまでもない。

【0010】非粘着性微細粒子を粘着剤層に含有して、粘着性微球体を保護する役割を果たし、なお且つ、粘着剤層の粘着性を喪失させないためには、非粘着性微細粒子の粒子径が粘着性微球体の粒子径より小さいことが重要である。非粘着性微細粒子の平均粒子径は粘着性微球体の平均粒子径の10～80%，より好ましくは30～50%の大きさである。因みに、非粘着性微細粒子の平均粒子径が粘着性微球体の平均粒子径の10%未満では保護機能が不十分であり、一方、80%を越える大きさでは、粘着性微球体が被着体に接触する際に障害になり、極端に接着力が低下してしまう。

【0011】粘着剤層中における、粘着性微球体と非粘着性微細粒子との配合比率も同時に重要である。この配合比率は、固形分重量比で粘着性微球体100重量部に対して、非粘着性微細粒子が1～50重量部の範囲、より好ましくは10～30重量部の範囲で調節されなければならない。因みに、配合比率が1重量部未満になると粘着性微球体に対する保護機能が不十分であり、また5

0重量部を越えると粘着剤層中における非粘着性部分が多くなり、接着力が極端に低下してしまう。

【0012】本発明で使用する粘着性微球体は、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、イソノニルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソノニルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを主成分とし、これらの単量体とアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミド、グリジル(メタ)アクリレート、グリジルエーテル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、トリメチルアミン(メタ)アクリルアミド、トリメチルアミン-p-ビニルベンズイミド、アンモニウム(メタ)アクリレート、ナトリウム(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル-N-(β-(メタ)アクリルオキシルエチル)アンモニウムプロピオネートベタイン、1,1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド、4,4,9-トリメチル-4-アゾニア-7-オキシ-9-デセン-1-スルホネット、1,1-ジメチル-1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド等の単量体を共重合させて、球体とすることによって製造し得る。

【0013】なお、具体的な製造方法については、例えば、特開昭50-2736号公報、同61-148278号公報等に記載の懸濁重合法によって製造することができる。そして、粘着性微球体の粒子径については、粘着性および塗工性に合わせて、10~100μmの平均粒子径に調節される。

【0014】粘着剤の塗布方法は、上記懸濁重合により得られた粘着性微球体の分散液に接着剤を添加して混合し、さらに非粘着性微細粒子を添加し、また必要に応じて他の助剤と一緒に分散塗料として粘着剤塗料を作製することができる。そして、塗工方法としては、通常の塗工機、例えばナイフコーナー、ロールコーナー、コンマコーナー、バーコーナー、グラビアコーナー、リップコーナー、ダイコーナーおよびスクリーン印刷等によって行うことができる。

【0015】この場合の粘着剤の塗布面は、表面基材の裏面であり、剥離シート側に粘着剤を塗布し表面基材を貼り合わせことで粘着剤を表面基材へ転写するいわゆる転写法とは違い、表面基材へ直接塗布する直接法でなければならない。

【0016】これについては、粘着剤層を構成する成分として上記のとおり粘着性微球体、非粘着性微細粒子、およびそれらを表面基材に固定させる接着剤(結合剤)とに分けることができ、この接着剤には粘着性ではなく、粘着剤表面には粘着性微球体が露出していないければ、粘着シートとしての機能が出現しないことになる。つまり転写法では接着剤が粘着性微球体を覆う結果となってしまい実用効果が得られない。

【0017】この場合の粘着剤層の塗布量は、粘着剤層中における粘着性微球体の重量が、乾燥固形分重量でで5~50g/m²、好ましくは10~30g/m²である。因みに、5g/m²未満では粘着剤層としての効果が乏しく、また50g/m²を越えることは経済性の面から必要性に乏しい。

【0018】本発明において使用される表面基材としては、紙、合成紙、布、不織布、金属フォイル、各種高分子フィルム等が挙げられ、単独または、表面基材の裏面に天然または合成の樹脂層を設けたものでも良い。

【0019】また剥離シートとしては、グラシン紙のような高密度原紙、クレコード紙、クラフト紙や上質紙にポリエチレン等をラミネートしたポリラミ紙等に、フッ素系剥離剤やシリコーン系剥離剤を塗布したもののが使用される。剥離剤の塗布方法は、通常の塗工機、例えばバーコーナー、ロールコーナー、グラビアコーナー等によって行うことができる。この場合の塗布量は、乾燥重量で0.05~3g/m²、好ましくは0.2~1.5g/m²が適当である。因みに0.05g/m²未満では剥離剤層としての効果が乏しく、また3g/m²を越えることは経済性の面から必要性に乏しい。また、特に剥離力に制限のない場合には、ポリラミ原紙単独でも使用は可能である。

【0020】このような本発明の再剥離性粘着シートは、表面基材に粘着性微球体と接着剤とさらに非粘着性微細粒子を含有した分散液を塗布した後、剥離シートとニップロールで接合することにより得られる。

【0021】実施例

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、勿論これらに限定されるものではない。なお、例中の塗布量、部数、混合比率等はすべて固形分重量で示した。

【0022】実施例1

「剥離シートの作製」市販の米坪70g/m²のグラシン紙に、シリコーン剥離剤(トーレ・ダウコーニング社製、商品名「BY24-312」)を乾燥重量で1.0g/m²となるようにバーコーナーにて塗布し、その後乾燥オープンにて140℃の温度で1分間乾燥キュアして剥離シートを作製した。

【0023】「粘着剤塗料の作製」粘着剤成分である粘着性微球体と接着剤を主成分とする分散液(日本カーバイド社製、商品名「ニカゾールTS-5000-5

0」、平均粒子径：約 $50\mu\text{m}$ 、固体分濃度：27%、粘着性微球体と接着剤の比率100対25）の粘着性微球体としての固体分100重量部に、非粘着性微細粒子として平均粒子径が約 $18\mu\text{m}$ の小麦粉デンプン粒（グリコ栄養食品社製、商品名「グリコB」）を30重量部添加し、30分間攪拌して本発明の粘着剤塗料を作製した。

【0024】「粘着シートの作製」市販の米坪 $64\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙に、上記の方法により得られた粘着剤塗料を、乾燥重量が $20\text{g}/\text{m}^2$ となるようにリップコーターを用いて塗布し、その後乾燥オーブン温度 100°C で2分間乾燥した。そして、この粘着剤層面に上記方法により得られた剥離シートを貼り合わせて、本発明の再剥離性粘着シートを得た。

【0025】実施例2

実施例1において、小麦粉デンプン粒を10重量部添加した以外は実施例1と同様にして本発明の再剥離性粘着シートを得た。

【0026】実施例3

実施例1において、小麦粉デンプン粒を50重量部添加し、粘着剤塗料を $25\text{g}/\text{m}^2$ 塗布とした以外は実施例1と同様にして本発明の再剥離性粘着シートを得た。

【0027】比較例1

実施例1において、小麦粉デンプン粒を0.5重量部添加した以外は実施例1と同様にして再剥離性粘着シートを得た。

【0028】比較例2

実施例1において、小麦粉デンプン粒を60重量部添加し、粘着剤塗料を $25\text{g}/\text{m}^2$ 塗布とした以外は実施例1と同様にして本発明の再剥離性粘着シートを得た。

【0029】実施例4

実施例1において、非粘着性微細粒子として平均粒子径が約 $7\mu\text{m}$ の二酸化ケイ素粒（塩野義製薬社製、商品名「カープレックス #80」）を1重量部添加した以外は実施例1と同様にして本発明の再剥離性粘着シートを得た。

【0030】実施例5

実施例1において、非粘着性微細粒子として平均粒子径が約 $17\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粒（同和カルファイン社製、商品名「KD-70」）を40重量部添加した以外は実施例1と同様にして本発明の再剥離性粘着シートを得た。

【0031】実施例6

実施例1において、非粘着性微細粒子として平均粒子径が約 $23\mu\text{m}$ のセルロース粒（ドイツ/Rettmaier & Schenck社製、商品名「アボセルBE600-20」）を40重量部添加し、粘着剤塗料を $25\text{g}/\text{m}^2$ 塗布とした以外は実施例1と同様にして本発明の再剥離性粘着シートを得た。

【0032】実施例7

実施例6において、粘着剤成分である粘着性微球体と接着剤を主成分とする分散液として粘着性微球体の平均粒子径が約 $30\mu\text{m}$ である分散液（日本カーバイド社製、商品名「ニカゾールTS-5000-30」）、平均粒子径：約 $30\mu\text{m}$ 、固体分濃度：27%、粘着性微球体と接着剤の比率100対25）とした以外は実施例6と同様にして本発明の再剥離性粘着シートを得た。

【0033】比較例3

実施例7において、非粘着性微細粒子として平均粒子径が約 $30\mu\text{m}$ のセルロース粒（ドイツ/Rettmaier & Schenck社製、商品名「アボセルBE600-30」）を40重量部添加した以外は実施例7と同様にして再剥離性粘着シートを得た。

【0034】比較例4

実施例4において、粘着性微球体と接着剤を主成分とする分散液として粘着性微球体の平均粒子径が約 $80\mu\text{m}$ である分散液（日本カーバイド社製、商品名「ニカゾールTS-5000-80」）、平均粒子径：約 $80\mu\text{m}$ 、固体分濃度：27%、粘着性微球体と接着剤の比率100対25）とし、非粘着性微細粒子として二酸化ケイ素粒子を20重量部添加した以外は実施例4と同様にして再剥離性粘着シートを得た。

【0035】比較例5

粘着性微球体と接着剤を主成分とする粘着剤分散液（日本カーバイド社製、商品名「ニカゾールTS-5000-50」）、固体分濃度：27%）に、非粘着性微粒子を添加せずそのまま使用し、粘着剤塗料を $15\text{g}/\text{m}^2$ 塗布とした以外は実施例1と同様にして再剥離性粘着シートを得た。

【0036】この様にして得られた粘着シートを、さらに小型スリッター（西村製作所社製、「TB-2」）で、内径3インチ、肉厚8mmの紙管に、幅180mm、長さ300mを巻き取り、再剥離性粘着シートの小巻き取りを作製した。また、それぞれの巻き取りの硬さは、打圧式硬度測定器（スイス/シュミット社製、「シュミットテストハンマーLR型」）にて測定した結果、反発度 30 ± 2 の範囲であった。

【0037】この様にして得られた再剥離性粘着シートについては作業当日、および再剥離性粘着シートの小巻き取りについては1ヶ月後の接着性能を以下の方法で評価して、その結果を表1に記載した。

【0038】評価方法

〔接着力〕JIS Z 0237の 180° 剥離法に基いて、米坪 $64\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙（新王子製紙社製、「NWF55」）に対する接着力を測定した。（単位： $\text{g}/25\text{mm}$ ）

〔エッジリフト〕直径34mmのステンレスパイプの表面に、米坪 $64\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙（新王子製紙社製、「NWF55」）を卷いて、曲面の被着体を作製する。

次に、粘着シートを $25\text{mm} \times 30\text{mm}$ に切断し、剥離

シートを剥して上記被着体に貼り付け、3日後に試験片の浮きを観察した。

○：試験片の浮きは見られず、被着体との接着性は良好であった。

△：試験片の浮きが一部見られた。

×：試験片は完全に被着体から浮いていた。

〔再剥離性〕 粘着シートを25mm×90mmに切断し、剥離紙を剥した後、米坪64g/m²の上質紙（新王子製紙社製、「NWF55」）に対して2Kgのロー

ラーで10往復し、圧着した。3日後、10m/minの速度で試験片を剥離した。

○：被着体に粘着剤が残らず、且つ基材の破断がなく剥離できた。

×：被着体に粘着剤が残る、または基材が破断した。

〔繰返し再剥離接着力〕 上記の接着と再剥離を5回繰返した時の接着力を測定した。

【0039】

【表1】

測定日	粘着シート作製当日			小巻き取り仕上げ1ヶ月後				
	評価項目	接着力	エッジリフト	再剥離性	接着力	エッジリフト	再剥離性	繰返し接着力
実施例1	150	○	○	○	130	○	○	120
実施例2	180	○	○	○	130	○	○	120
実施例3	90	○	○	○	90	○	○	90
比較例1	200	○	○	○	60	△	○	50
比較例2	50	△	○	○	50	△	○	50
実施例4	150	○	○	○	90	○	○	70
実施例5	150	○	○	○	130	○	○	110
実施例6	150	○	○	○	130	○	○	120
実施例7	100	○	○	○	90	○	○	90
比較例3	30	×	○	○	30	×	○	30
比較例4	180	○	○	○	60	△	○	50
比較例5	200	○	○	○	30	×	○	30

【0040】

【発明の効果】 表1の結果から明かのように、本発明の再剥離性粘着シートは、巻き取り作製経時後も接着力低

下が小さく、繰返し再剥離時の接着性能が優れた再剥離性粘着シートであった。